

참쑥(*Artemisia Lavandulaefolia* DC)의 방향성분

최경숙 · 최봉영 · 박형국 · 김정환 · 박종세* · 윤창노*
연세대학교 식품공학과, *한국과학기술원 도핑컨트롤센터

Flavor Components of *Artemisia Lavandulaefolia* DC

Kyoung-Sook Choi, Bong-Young Choi, Hyoung-Kook Park, Jung-Han Kim
Jong-Sei Park* and Chang-No Yoon*

Department of Food Engineering, Yonsei University, Seoul

*Doping Control Center, KAIST, Seoul

Abstract

The essential oil of *Artemisia lavandulaefolia* DC was analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). The oil was stored at different conditions for 6 weeks and the changes of color and chemical composition during storage were checked by GC/MS. The experimental results were as follows: (1) More than 186 chemicals were detected by GC. Major components were 1,8-cineol, thujone, camphor, borneol, coumarin, 2,3-dihydrobenzofuran and β -bisabolene. In this study, 3,3,6-trimethyl norpinanol, β -farnesene, α -curmene and 7-methoxy coumarin were detected as new compounds in *Artemisia* species. (2) It was proved that temperature and/or light had an important effect on the changes of color and volatile components of the essential oil. The relative amounts of limonene and 1,8-cineol were decreased, on the other hand, β -phellandrene and α -terpineol were increased during storage.

Key words: *Artemisia lavandulaefolia* DC, essential oil, flavor, gas chromatography/mass spectrometry retention index identification

서 론

식품의 flavor는 휘발성 성분과 비휘발성 성분 및 구강에서의 물리적 자극의 세 가지 인자가 복잡하게 교차되어 발현되는 감각이다.

향료화합물들은 다른 주요 식품성분에 비하여 미량 존재하며 각 화합물들간의 threshold 차이가 클 뿐 아니라 다양하고 복잡하며 반응성이 크고 불안정하여, 분리하는 동안 다른 화합물로 변하기도 하여 정확한 분석 및 보관이 매우 어렵다⁽¹⁾.

식품중의 향기성분은 일반적으로 steam distillation, solvent extraction, headspace condensation, 흡착 방법과 dialysis 등으로 분리, 농축하고 있다⁽²⁻⁴⁾. 분리, 농축된 향기성분은 GC/MS, IR, NMR을 이용하여

분석, 동정하고 있으나 GC와 GC/MS가 주로 이용되고 있다⁽⁵⁻⁷⁾.

쑥(*Artemisia* species)은 독특한 향으로 인해 식품에 널리 이용되고 있으며, 요사이는 빵, 국수등에 다양하게 이용되고 있다. 구미에서는 쑥의 oriental note로 인해 고급정유로 사용하고 있으며 점차 쑥향의 이용범위가 다양해지고 있다.

A. kurromensis⁽⁸⁾, *A. fukudo*⁽⁹⁾와 *A. maritima*⁽¹⁰⁾의 주성분은 thujone이고, *A. klotzchiana*⁽¹¹⁾, *A. ludoviciana*, *A. princeps*⁽¹¹⁾ 등은 borneol과 camphor가 주성분이었으며, *A. japonica*와 *A. apiacea*는 ϵ -cadinene이 주성분이었다. 쑥은 각 종에 따른 성분과 함량의 차이가 크고, 독특한 향기성분의 보존이 어려워 제조 및 대량공업이 매우 어렵다. 특히 국내에서는 쑥에 관한 연구가 약효에 치중되어 있고 향기성분에 관한 연구는 김⁽¹³⁾의 *A. asiatica* 외에는 거의 행하여진 바가 없었다.

따라서 본 연구에서는 우리나라에서 널리 이용되고 있

Corresponding author: Jung-Han Kim, Department of Food Engineering, Yonsei University, Shinchon-dong 134, Seodaemun-gu, Seoul 120-749

는 참쑥(*Artemisia lavandulaefolia* DC)의 방향성분을 분석하고, 본 시료의 저장조건에 따른 변화를 살펴 쑥향의 저장조건 확립과 mechanism 규명에 기초가 되고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 참쑥(*Artemisia lavandulaefolia* DC)은 86년 5월 하순 경기도 성남시 근교에서 지상부만을 채취하여 참쑥을 선별하여 천일에서 건조한 후, 사용하였다.

건조중량 3kg을 상압 수증기 증류(100°C, 4hrs)한 후, dichloromethane으로 추출, 감압농축하여 GC 주입전까지 냉동고(-18°C)에 보관하였다.

본 실험에 사용된 GC는 HP 5890A capillary GC (Hewlett-Packard, U.S.A.)로 column은 HP-1(50m * 0.2mm I.D., 0.1 μ m, methyl silicon coated) column과 oven 온도는 GC/MS에 의한 정성분석에는 40°C(20분간 유지)에서 80°C로 분당 2°C의 속도로 올린 후 5분간 유지하고 다시 300°C까지 분당 3°C의 속도로 올린 후 20분간 유지하였다. Split ratio 1 : 40으로 하였고 Mass는 HP 59887A (Hewlett-Packard, U.S.A.)를 사용하였다. MS에 대한 정성은 4만 여종의 화합물질이 수록된 NBS library⁽¹⁴⁾와 비교하여 수행하였다.

참쑥의 저장중의 성분변화

온도의 영향을 관찰하 위해 냉암소와 상온으로 구분했으며 산소의 영향을 관찰하기 위해 N₂와 air 충전으로 세분하였다(Table 1).

상압 수증기 분류에 의해 얻은 정유를 희석하여 각 대조구마다 3개씩 만들어 성분비교는 정성분석과는 달리 chromatogram을 비교함으로써 시료간의 저장 중의 변화를 분석하였다.

35°C(2분 유지)에서 250°C로 분당 3°C의 속도로 상승

Table 1. Experimental design

Condition	Storage time (week)				
	0	1	3	6	
-18°C	N ₂	I	A	B	C
	Air	I	D	E	F
Ambient	N ₂	I	a	b	c
	Air	I	d	e	f

시킨 후 30분간 유지하도록 program된 조건에서 얻은 chromatogram을 비교하여 수행하였으며 다른 조건의 정성분석의 경우와 같고 split ratio만 1 : 360으로 달리 하였다.

결과 및 고찰

액상의 종류에 따른 분리능의 비교

참쑥의 정유성분은 탄화수소, 알콜, 카르보닐 화합물, 페놀등의 극성이 다른 화합물로 구성되어 있고 중, 고비점의 화합물도 함유되어 있으므로 각 성분들을 모두 분리하기 어렵다. 극성의 액상인 PEG-20M이 널리 사용되어 왔으나 시료의 종류에 따라 분리능이 다르므로 극성 및 비극성의 column을 사용하여 비교하였다.

HP-20의 사용한계 온도는 200°C이므로 연속 증온시 증온비나 carrier gas의 유속을 느리게 조정하므로 이런 방법들은 peak를 broad하게 하며 온도가 150°C 이상이 되면 baseline이 올라가 결과적으로 peak의 threshold 값을 증가한 것과 같다. 즉 detector의 감도를 감소시킨 것과 같다.

HP-20 column에 의해서는 96 chemical이 HP-1 column에 의해서는 186 chemical이 되었는데, Perrigo⁽¹⁵⁾ 등의 연구에 의하면 nonpolar column일 수록 retention time의 재현성이 높았다.

따라서 분리능, retention time의 재현성과 고온에서의 안정성이 좋은 HP-1 column을 선택하였다.

GC/MS에 의한 정성

참쑥은 186 성분이상 존재하고 있었으며, mass spectrum을 비교, 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다.

Mass spectrometry로써 동정이 곤란한 peak 성분들은 retention index로 확인하였다. Peak 18은 ion화 fragment 만으로는 1-heptene-3-ol과 1-nonen-3-ol로 생각할 수 있으나(Fig. 2), retention index가 990이므로 1-octen-3-ol로 동정하였다.

참쑥의 분석결과, 주요 구성성분은 1,8-cineol, camphor, β -thujone, α -humulene, caryophyllene, borneol, coumarin, sabinene, linalool, α -terpineol, 7-methoxy coumarin, α -copaene, phytol 등으로 밝혀졌으며 A. species로부터 보고된 바 없는 3,6,6-trimethyl norpinanol, β -farnesene, 7-methoxy coumarin, α -curcumene이 새롭게 동정되었고 β -farnes-

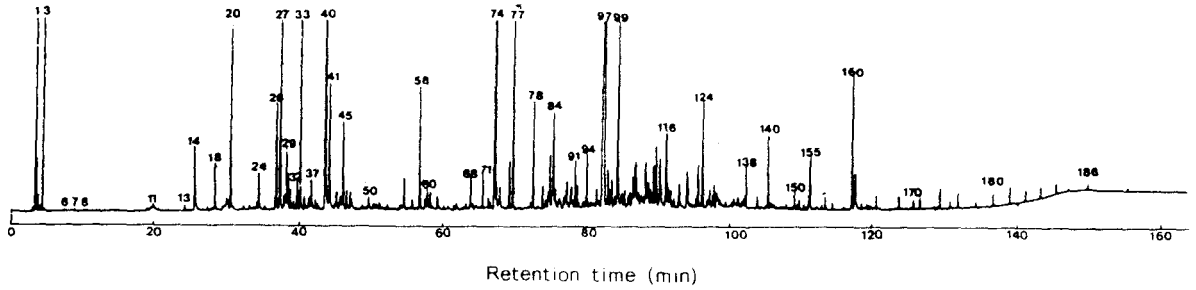


Fig. 1. GC chromatogram of the essential oil from *Artemisia lavandulaefolia* DC.

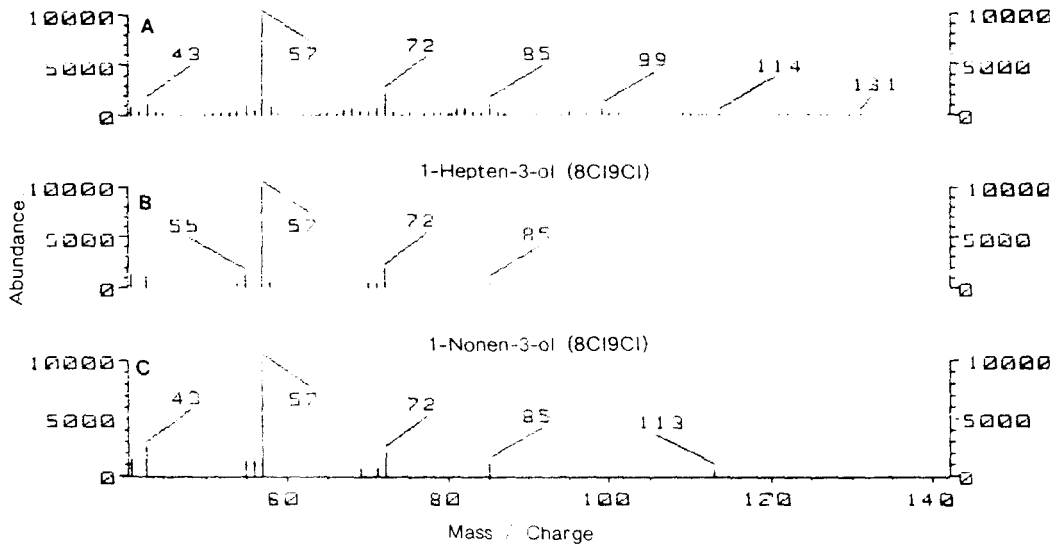


Fig. 2. Mass spectrum of peak 18 (Fig. 1) in the essential oil of *Artemisia lavandulaefolia* DC.

(a) Mass spectrum of peak 18 in *Artemisia Lavandulaefolia* DC. (b) Mass spectrum of 1-Hepten-3-ol from NBS library. (c) Mass spectrum of 1-Nonen-3-ol from NBS library

ene은 미묘하고 섬세한 oriental note를 갖는 farnesol이 상압 증기 증류중 혹은 GC의 시료주입부의 온도에 의해서 탈수 반응을 일으켜서 생성된 것으로 생각된다 (Fig. 3)⁽¹⁶⁾.

참숙의 저장 중의 성분변화

냉암소에 보관된 시료 (A,B,C,D,E,F)는 N₂와 Air에 관계없이 투명한 녹색을 유지하였으나 상온방치한 시료는 갈색화가 일어났다. 대조구 a,b,c는 1주 보관시에는 A,B,C와 색상의 차이가 크지 않았으나 시간의 경과에 따라 갈색으로 변화였다 (Table 3), 이로 미루어 숙정유의 갈색화는 온도에 의한 것임을 알 수 있었다.

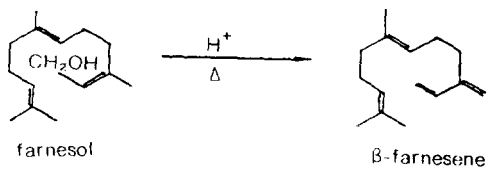


Fig. 3. Conversion of farnesol to β -farnesene by heat.

Air 충전 시료와 N₂충진 시료간의 휘발성 성분의 변화율을 표준 peak를 기준으로 하여 Table 4에 나타내었다. T검정법 (student 't' test)에 의한 유의차 검정의 결과 Air와 N 간의 차이는 거의 없었다 (t값: 0.1248).

Table 2. The identified compounds in the essential oil of *A. lavandulaefolia* DC

Peak No.	Chemical name	Peak No.	Chemical name
4	Cyclohexane	27	Thujone
5	Cyclohexane	32	Linalool
7	1-Methyl L-histidine	33	Camphor
8	Cyclobutane-2-xane	34	β -Terpineol
9	α -Thujene	40	Borneol
10	α -Pinene	45	α -Terpineol
11	Benzaldehyde	48	Myrcenol
12	Camphene	73	α -Copanen
17	Sabinene	74	Coumarin
18	1-Octen-3-ol	77	Caryophyllene
19	Myrcene	78	α -Humulene
19'	β -Pinene	80	β -Farnesene
20	1,8-Cineol	84	α -Curcumene
21	Limonene	97	2,3-Dihydrobenzofuran
21'	β -Phellandrene	99	β -Bisabolene
24	Terpinen-4-ol	113 (+)	Valeranon
25	3,6,6,-Trimethyl 2-norpianol	116	7-Methoxy coumarin
26	1,3-Dioxolane-4-ethanol,2,2,4-trimethyl		

Table 3. Changes of color for the essential oil during storage

Condition		Storage time (week)			
		0	1	3	6
-18°C	N ₂	0	0	0	0
	Air	0	0	0	0
Ambient	N ₂	0	*	**	***
	Air	0	**	****	*****

0: bright green,

*: slightly brown, *****: dark brown

Kimura⁽¹⁷⁻¹⁹⁾ 등은 lemon의 off flavor 발생은 O의 영향을 받지 않는다고 하였으며, Durr⁽²⁰⁾ 등도 orange의 off flavor와 관계가 깊은 α -terpineol의 생성이 온도와 밀접한 관계가 있음을 밝힌 바 있다. 이들의 결과는 본 연구와 일치하였다.

냉암소에서는 시간의 경과에 따른 변화가 없었으나, 상온저장의 경우 1번과 9번 peak가 증가하였다(Fig. 4). 증감이 비교적 큰 peak들을 Table 5와 Table 6에 나타내었다. β -phellandrene, borneol, benzyl benzoate, α -humulene과 α -terpineol 등 11성분은 평균

Table 4. Comparison of relative peak height of *Artemisia Lavandulaefolia* D.C during storage under (a) N₂ gas, (b) air at room temperature

Peak No.	X(a)	X(a)	X(b)	X(b)
1	1.48	2.19	1.42	2.02
2	4.81	23.14	5.38	28.94
3	0.67	0.45	0.69	0.48
4	2.38	5.66	2.50	5.25
5	2.15	4.62	2.25	5.06
6	2.49	6.20	2.60	6.76
7	1.73	2.99	1.83	3.35
8	4.41	19.45	4.71	22.18
9	4.74	22.47	5.15	26.52
10	1.93	3.72	2.17	4.71
Total	226.16	90.89	28.70	106.27
mean	2.62(=X(a))		2.87(=(b))	

Table 5. The decreased components by relative peak heights during storage at room temperature

Peak No.	Chemical name	Storage time (week)				
		0(A)	1	3	6(D)	D/A
a	1,8-cineol	3.78	3.09	2.78	2.42	0.64
b	limonene	1.48	1.12	1.05	1.25	0.84
c		1.36	1.03	1.21	0.21	0.89
d	terpinen-4-ol	1.11	1.37	1.26	1.93	0.87
e		1.48	1.12	1.05	1.25	0.84
	mean					0.82

Table 6. The increased components by relative peak heights during storage at room temperature

Peak No.	Chemical name	Storage time (week)				
		0(A)	1	3	6(D)	D/A
1	β -Phellandrene	0.26	0.51	0.07	1.42	5.46
2	Borneol	3.04	2.80	3.25	5.38	1.77
3		0.56	0.46	0.36	0.69	1.23
4		1.19	1.09	1.18	2.25	2.10
5	α -Humulene	1.11	1.03	1.20	2.25	2.03
6		0.93	0.92	1.35	2.60	2.80
7		0.99	0.92	1.35	2.60	2.80
8	Valeranon	1.64	1.57	2.10	4.72	2.87
9	Benzyl benzoate	0.96	1.73	2.00	5.15	5.36
		1.11	0.86	1.07	2.17	1.95
10		0.60	0.55	0.66	1.30	2.17
11	α -Terpineol					2.78
	mean					2.78

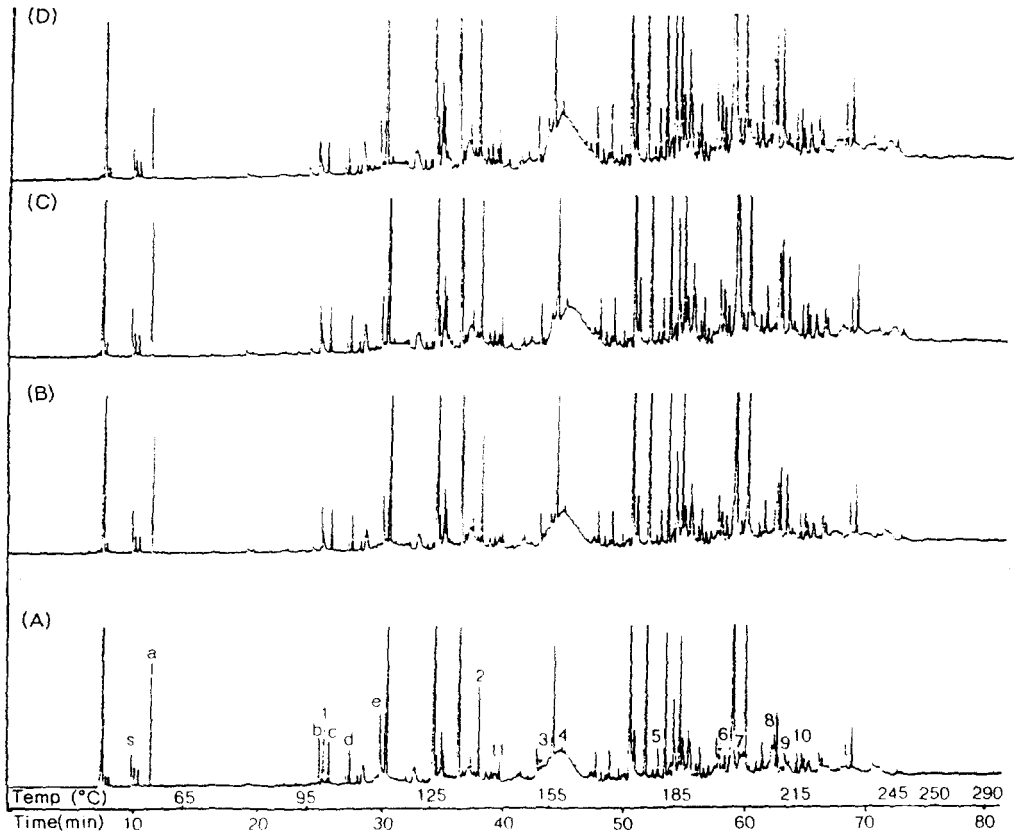


Fig. 4. Changes of GC chromatogram of the essential oil according to storage times at room temp (A), 0 week; (B), 1 week; (C) 3 weeks and (D) 6 weeks

2.58배 증가하였고 limonene, 1,8-cineol, 2,2,4-trimethyl, 3-dioxolane-4-ethanol, terpinen-4-ol은 평균 0.84배 감소하였다.

요 약

참쑥(*Artemisia lavandulaefolia* DC)의 정유를 gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS)로 정성분석하고, 저장조건을 달리하여 정유성분의 변화를 살펴본 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1,186 이상의 화합물이 검출되었으며, 그 중 1,8-cineol, camphor, β -thujone, caryophyllene, borneol, coumarin, linalool, -terpineol, sabinene, 7-

-methoxy coumarin α -copaene, humulene 과 phytol이 중요성분이었다. *Artemisia* species에서는 지금까지 밝혀진 바 없는 3,6,6-trimethyl norpinanol, β -farnesene, 7-methoxy coumarin, α -curcumene 등이 검출되었다.

2. 참쑥의 저장에 따른 색과 변화를 조사한 결과, 온도에 의해 갈색화와 성분의 증감이 있었다. 즉, 냉장소에 보관된 시료는 변화가 거의 없었으나, 상온방치한 시료는 Air와 질소에 상관없이 모두 변화가 있었다. 1,8-cineol, limonene, 2,2,4-trimethyl 1,3-dioxolane-4-ethanol, terpinene-4-ol 등은 감소하였으며, β -phellandrene, benzyl benzoate, broneol, α -terpineol, humulene 등은 증가하였다.

문헌

1. Flath R.A., Sugisawa H. and Teranishi R. : In "Flavor Research", Marcel Dekker Inc., New York and basel, 1(1982)
2. Buckholz Jr. L.L., Withycombe D.A. and Daun H. : Application and characteristics of polymer adsorption method used to analyze flavor volitiles from peanuts. *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 760(1980)
3. Chang Y.I. and Reineccius G.A. : Isolation of flavor compounds in model system by cocurrent continuous dialysis. *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 1168(1985)
4. Benkler K.F. and Reineccius G.A. : Flavor isolation from fatty foods viasolvent extraction and membrane dialysis. *J. Food Sci.*, **45**, 1084(1980)
5. Reineccius G.A. and Anandaraman : *Perfumer and Flavorist*, **6**, 63(1981)
6. Gaydou E.M., Randriamihafisoa and Bianchini : Composition of the essential oil of ylang ylang from Madagascar. *J. Agric. Food Chem.*, **34**, 481(1986)
7. Godefroot M., Sandra P. and Verzele M. : New method for quantitative essential oil analisys. *J. Chromatography*, **203**, 325(1981)
8. 藤田安二, 上田照夫, 丸山修三 : 日本化學雜誌, **84**(5), 419(1963)
9. Matsuo A., Sandra P. and Verzele M. : *Flavor Ind.*, **3**, 343(1978)
10. Ishibashi K., Katsuhara J., Hashimoto K. and Kobayashi M. : Terpenes and terpenoids in the neutral fraction of the essential oil of *Artemisia maritima* *Gogyo Kagaku Jahsi*, **68**(7), 1224(1965)
11. Dominguez X.A. and Cardenas E.G. : *Phytochemistry*, **14**, 2511(1975)
12. Trumpowska M. : *Acta Poll. Pharm.*, **25**(3), 319(1968)
13. 김지미 : 쪽의 향기성분에 관한 연구. 부산대 대학원 석사학의 논문 (1984)
14. Perrigo B.J. and Peel H.W. : The use of retention indices and temperature programed gas chromatography in analitical toxicology. *J. Chromatogr. Sci.*, **19**, 219(1981)
15. Arctander S. : In "Perfume and Flavor Chemicals", Montclair, N.J. Vol. 1, (1969)
16. Kimura K., Iwata I. Nichimura H. and Mizutani J. : Determination mechanism of lemon flavor 2. Formation mechanism of off-odor substances arising from citral. *Agric. Biol. Chem.*, **47**(4), 1661(1983)
17. Kimura K, Iwata I. and nichimura H. : Relationship between acid-catalized cyclization of citral and deterioration of lemon flavor. *Agric. Biol. Chem.*, **46**(5), 1387(1982)
18. Kimura K., Iwata I. Nichimura H. and Mizutani J. : Degradation products of citral by acid. Minor components responsible for off flavor of deteriorated lemon. *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 801(1983)
19. Durr P., Schobinger U. : The contribution of some volitiles to the sensory quality of apple and orange juice odor. In "Flavor 81", Walter de Gruyter Co., Berlin and New York, 1(1981)

(1988년 5월 18일 접수)